

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



IDS 24

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A61K 7/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/49998 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01070 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 2000 (10.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 07 587.5 22. Februar 1999 (22.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIEING, Reinhold [DE/DE]; Drosselstr. 5 A, D-67105 Schifferstadt (DE). GOTSCHKE, Michael [DE/DE]; Warmweiherstr. 15, D-52066 Aachen (DE). HÖSSEL, Peter [DE/DE]; Birkenweg 10, D-67105 Schifferstadt (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). LEINENBACH, Alfred [DE/DE]; Gartenweg 3, D-67161 Gönheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: FORMULATIONS OF HAIR COSMETICS (54) Bezeichnung: HAARKOSMETISCHE FORMULIERUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to the use of polymers which can be obtained by radical polymerisation of a) at least one vinyl ester of C₁-C₂₄-carboxylic acids in the presence of b) compounds containing polyether and c) optionally, one or more other copolymerisable monomers, followed by the at least partial saponification of the ester functions of the original monomers a), in formulations of hair cosmetics.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verwendung von Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von b) polyetherhaltigen Verbindungen und c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a), in haarkosmetischen Formulierungen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Haarkosmetische Formulierungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige oder wäßrig/alkoholische haarkosmetische Formulierungen enthaltend als Filmbildner Polymerisate, hergestellt durch Polymerisation von Vinylestern und optional weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren in Gegenwart einer polyetherhaltigen Verbindung, und anschließende zumindest teilweise Verseifung.

10

Für die Festigung von Haarfrisuren werden seit fast 50 Jahren synthetische Polymere eingesetzt. Während in der Anfangszeit bevorzugt Vinylactam-Homo- und Copolymere zum Einsatz kamen, haben später carboxylatgruppenhaltige Polymere zunehmend an Bedeutung gewonnen. Anforderungen an Haarfestigerharze sind z.B. eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Schwierigkeiten bereitet die Kombination verschiedener Eigenschaften. So zeigen Polymere mit guten Festigungseigenschaften oftmals geringe Elastizitäten, so daß bei mechanischer Beanspruchung der Frisur die Festigungswirkung durch Schädigung des Polymerfilm oft erheblich beeinträchtigt wird.

20

Verbesserungsbedarf besteht daher vor allem bei der Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und gutem Griff des Haares.

25

Ziel der Erfindung war es daher, haarkosmetische Formulierungen mit filmbildenden Polymeren zu finden, die der Frisur eine starke Festigung bei gleichzeitig hoher Elastizität verleihen.

30

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Verbindungen

35

und gegebenenfalls mindestens eines weiteren copolymerisierbaren Monomeren c) und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomere a), in haarkosmetischen Formulierungen.

40

Pfropfpolymerisate von Polyvinylalkohol auf Polyalkylenglykole sind bereits bekannt.

DE 1 077 430 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pfropf-polymerisaten von Vinylestern auf Polyalkylenglykole.

DE 1 094 457 und DE 1 081 229 beschreiben Verfahren zur Her-
5 stellung von Pfropfpolymerisaten von Polyvinylalkohol auf Poly-
alkylenglykolen durch Verseifung der Vinylester und deren Ver-
wendung als Schutzkolloide, wasserlösliche Verpackungsfolien, als
Schlichte- und Appreturmittel für Textilien und in der Kosmetik.

10 Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate
kann es während der Polymerisation zu einer Pfropfung auf die
polyetherhaltigen Verbindungen (b) kommen, was zu den vorteil-
haften Eigenschaften der Polymerisate führen kann. Es sind jedoch
auch andere Mechanismen als Pfropfung vorstellbar.

15 Je nach Pfropfungsgrad sind unter den erfindungsgemäß verwendeten
Polymerisaten sowohl reine Pfropfpolymerisate als auch Mischungen
der o.g. Pfropfpolymerisate mit ungepfropften polyetherhaltigen
Verbindungen und Homo- oder Copolymerisaten der Monomeren a) und
20 c) zu verstehen.

Als polyetherhaltige Verbindungen (b) können sowohl Polyalkylen-
oxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und
weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden.

25 Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polymere folgende
Struktureinheiten.

$-(CH_2)_2-O-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-(CH_2)_4-O-$, $-CH_2-CH(R^6)-O-$,
 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-O-$

30 mit

R^6 C_1-C_{24} -Alkyl;

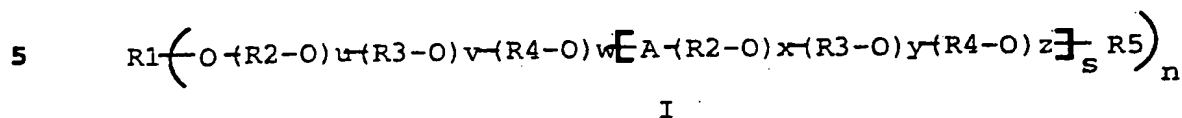
35 R^7 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$.

Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homo-
polymere als auch um statistische Copolymere und Blockcopolymere
handeln.

40

45

Bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der allgemeinen Formel I verwendet,



10 in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;

15 R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

R^2 bis R^4
 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^6)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

20 R^6 C_1 - C_{24} -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

25 A $-C(=O)-O$, $-C(=O)-B-C(=O)-O$,
 $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O$;

B $-(CH_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

n 1 bis 1000;

30 s 0 bis 1000;

t 1 bis 12;

35 u 1 bis 5000;

v 0 bis 5000;

w 0 bis 5000;

40 x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

45 z 0 bis 5000.

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen einer Kettenlänge

- 5 C₁-C₂₄ bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C₁-C₂₄ verethert bzw. verestert werden oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt werden.

- Als Alkylreste für R¹ und R⁵ bis R⁷ seien verzweigte oder unver-
- 10 zweigte C₁-C₂₄-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl,
- 15 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl,
- 20 n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

- Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien
- 25 verzweigte oder unverzweigte C₁-C₁₂-, besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkylketten genannt.

- Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich kleiner 1000000 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis
- 30 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 40000.

- Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40
- 35 bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 40 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus
- 40 Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 mol-% und der Anteil an Butylenoxid
- 45 in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als polyetherhaltige Verbindungen b) verwendet werden.

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit, Glycerin oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert. Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als polyetherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

R² bis R⁴
-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;

R⁶ C₁-C₁₂-Alkyl;

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

n 1 bis 8;

s 0;

u 2 bis 2000;

v 0 bis 2000;

w 0 bis 2000.

45

Ganz besonders bevorzugt werden als Polyether b) Polymerisate der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

5

R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

10 R² bis R⁴

-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;

R⁶ C₁-C₆-Alkyl;

15 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

n 1;

s 0;

20

u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

25 w 0 bis 500.

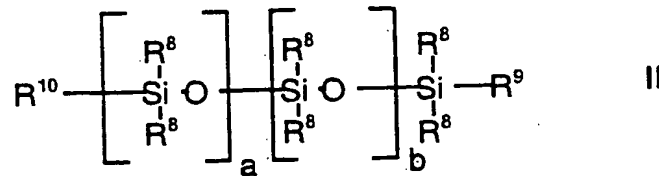
Als Polyether können jedoch auch Silikonderivate eingesetzt werden. Geeignete Silikonderivate sind die unter dem INCI Namen Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Verbindungen

30 wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil[®] (der Fa. T. Goldschmidt), Alkasil[®] (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer[®] (der Fa. Genesee), Belsil[®] (der Fa. Wacker), Silwet[®] (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning (der Fa. Dow Corning) erhältlich. Diese beinhalten Verbindungen mit
35 den CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

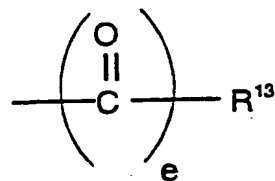
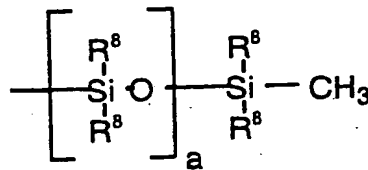
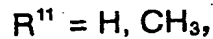
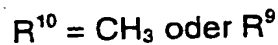
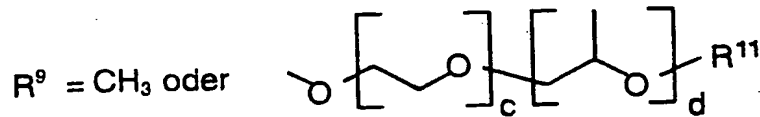
Silikone werden in der Haarkosmetik im allgemeinen zur Verbesserung des Griffs eingesetzt. Die Verwendung von polyetherhaltigen Silikonderivaten als Polyether (b) in den erfindungs-
40 gemäßen Polymeren kann deshalb zusätzlich zu einer Verbesserung des Griffs der Haare führen.

Bevorzugte Vertreter solcher polyetherhaltigen Silikonderivaten sind solche, die die folgenden Strukturelemente enthalten:

45

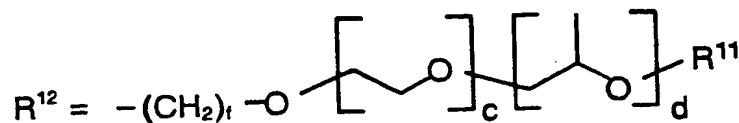


wobei:



R13 ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall $e=0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

30 und wobei die Reste R^8 identisch oder unterschiedlich sein können,
und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe
mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische
Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur
35 oder gleich R^{12} sind, wobei:



mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R⁸, R⁹ oder R¹⁰ ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist.

45 und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des
Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,

c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder 1 ist.

- 5 Bevorzugte Reste R^9 und R^{12} sind solche, bei denen die Summe aus c+d zwischen 5 und 30 beträgt.

Bevorzugt werden die Gruppen R^8 aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl,

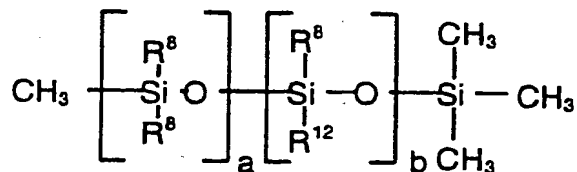
- 10 Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Toly und Xyl und R^{12} .

- 15 Besonders geeignete Reste R^{11} sind solche, bei denen im Falle von $R^{11} = -(CO)_e-R^{13}$ R^{13} ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Arylrest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH_2 , $COOH$, SO_3H tragen kann.

- 20 Bevorzugte anorganische Reste R^{13} sind, für den Fall $e=0$, Phosphat und Sulfat.

Besonders bevorzugte polyetherhaltige Silikonderivate sind solche der allgemeinen Struktur:

25



30

Des weiteren können als Polyether (b) auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten

- 35 Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide, Polyalkylenoxidallyamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren
40 eingesetzt werden.

45

- Als polyetherhaltige Verbindungen b) können aber auch Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit Äthylenoxiden eingesetzt werden. Als Äthylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen,
- 5 besonders bevorzugt Äthylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300 bis 20000, bevorzugt 500 bis 10000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Äthylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von
- 10 100 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt im Bereich 50 : 1 bis 0,5 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich 20 : 1 bis 0,5 : 1.

- Für die Polymerisation in Gegenwart der Polyether b) seien als Komponente a) folgende radikalisch polymerisierbare Monomere
- 15 genannt:

- Vinylester von aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₄-Carbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure,
- 20 Caprylsäure, Caprinsäure, Undecylensäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure sowie Melissensäure.
- 25 Bevorzugt werden Vinylester der oben genannten C₁-C₁₂-Carbonsäuren, insbesondere der C₁-C₆-Carbonsäuren, verwendet. Ganz besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

- Selbstverständlich können auch Mischungen der jeweiligen Monomeren aus der Gruppe a) copolymerisiert werden.
- 30

- Die Vinylester (a) können daneben auch in Mischung mit einem oder mehreren, äthylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Comonomeren (c) eingesetzt werden, wobei der Anteil dieser zusätzlichen
- 35 Monomeren auf maximal 50 Gew.-% beschränkt sein sollte. Bevorzugt sind Anteile von 0 bis 20 Gew.-%. Der Begriff äthylenisch ungesättigt bedeutet, daß die Monomere zumindest eine radikalisch polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri- oder tetrasubstituiert sein kann.

- 40 Die bevorzugten zusätzlich eingesetzten äthylenisch ungesättigten Comonomere (c) können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:

45



wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR¹⁶, NH₂, -NHR¹⁶, N(R¹⁶)₂ ;

5

M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Zn⁺⁺, NH₄⁺, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium und Tetraalkylammonium;

10 die Reste R¹⁶ können identisch oder verschieden ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus -H, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl.

15

R¹⁵ und R¹⁴ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H, C₁-C₈ linear- oder verzweigt-kettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

20

Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten Monomeren (c) sind zum Beispiel Acrylsäure oder Methacrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten

25 Ammonium-Gegenionen abgeleitet sein.

Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie

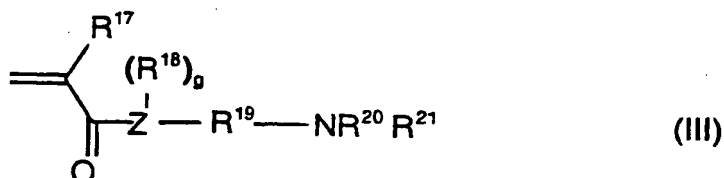
30 Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkyl)Polypropylen-glykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C₁₂-C₂₄-Fettalkoholen umgesetzt mit 1 bis 200 Ethylenoxid-

35 Einheiten.

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und -methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (III)

40

45



mit

R¹⁷ = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

R¹⁸ = H, Methyl,

R¹⁹ = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional

5 substituiert durch Alkyl,

R²⁰, R²¹ = C₁-C₄₀ Alkylrest,

Z = Stickstoff für g = 1 oder Sauerstoff für g = 0

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino mono-
10 substituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino-
disubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen
von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen, oder C₃-C₄₀ carbo-
cyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die
Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

15

Bevorzugte Comonomere der Formel III sind N,N-Dimethylamino-
methyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat,
N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl-
(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid und

20 N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid.

Ebenfalls verwendbare Comonomere (c) sind substituierte Acryl-
säuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituen-
ten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der

25 Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind
aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄ Alkyl, -CN, COOH besonders
bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure.

Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren
können wie oben für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure

30 beschrieben ausgewählt werden.

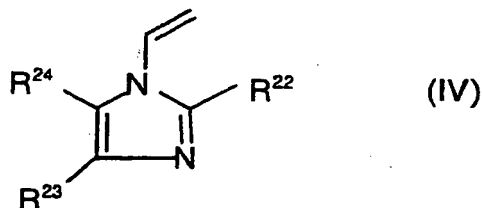
Andere geeignete Comonomere (c) sind Allylester von C₁-C₄₀
linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclische
Carbonsäuren, Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid

35 und Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl-
oder Dodecylvinylether, Vinylformamid, Vinylmethylacetamid,
Vinylamin; Vinyl-lactame, bevorzugt Vinylpyrrolidon und Vinyl-
caprolactam, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische
Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allyl-

40 pyridin.

Weiterhin sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel IV geeignet, worin R^{22} bis R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht:

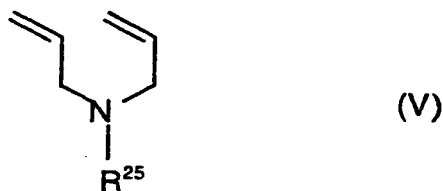
5



10

Weitere geeignete Comonomere (c) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (V)

15



20

mit R^{25} = C_1 - bis C_{24} -Alkyl

- Weitere geeignete Comonomere (c) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff
- 25 Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.
- 30 Besonders geeignete Comonomere (c) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat,
- 40 Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte
- 45 Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;

- Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid,
- 5 N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminohexyl(meth)acrylat,
- 10 ethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid,
- 15 N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;

Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbester, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinyl-

20 ether (zum Beispiel: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Methylvinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen daraus.

- 25 Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat,
- 30 acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinyl-
- 35 pyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid,
- 40 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

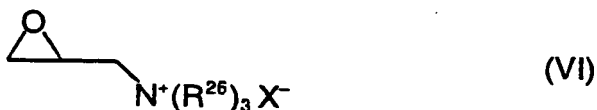
Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf

45 folgende Weise quarternisiert werden:

Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternisierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternisierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der Polymerisation durchgeführt werden.

Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (VI) eingesetzt werden ($R^{26} = C_1\text{- bis } C_{40}\text{-Alkyl}$).



Beispiele hierfür sind zum Beispiel:

(Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

Zusätzlich zu den oben genannten Comonomeren können als Comonomere (c) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden, wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind.

Des weiteren können fluorhaltige Monomere, wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden.

- Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan), sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden.

- 10 Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

- Als vernetzende Monomere können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinylether oder Allylether.

- Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

45 werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C3- bis C6-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für
5 solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise
10 Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise
15 der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den
20 aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexen oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

25 Ferner geeignet sind Amide von ungesättigten Carbonsäuren, wie z.B. Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und N-Allylaminen von mindestens zweiwertigen Aminen, wie z.B. 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin,
30 Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

35 Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, z.B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

Weiterhin können N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten,
40 mindestens zweiwertigen Amidien, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff eingesetzt werden.

45 Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

- Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Divinylbenzol, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind, sowie Allyl- oder Vinylether von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbitan und Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose.

- Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittri-allylether, Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose, Mannose, Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, und (Meth-)Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder (Meth)Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

20

Der Anteil der vernetzend wirkenden Monomeren beträgt 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%.

- Bei der Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können gegebenenfalls auch andere Polymere, wie zum Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere AmerholdTM, UltraholdTM, Ultrahold StrongTM, LuviflexTM VBM, LuvimerTM, AcronalTM, AcudyneTM, StepanholdTM, LovocrylTM, VersatylTM, AmphomerTM oder Eastma AQTM.

- Die erfindungsgemäßen Comonomere (c) können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden, um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

40

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanol-

- amin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl]amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxy-

methyl-1,3-Propandiol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin, verwendet werden.

- Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren der Komponente a) in Gegenwart der Polyether sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.
- 10 Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/-Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.
- 25 Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt.

Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen bezogen auf eingesetztes Monomer liegen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%.

- 30 Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 110°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, ablaufen.
- 35

- Die Polymerisation kann beispielsweise als Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind.
- 40
- 45 Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, daß man die polyetherhaltige Verbindung b) in mindestens einem Monomer der Gruppe a) und eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe c)

löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 % des zu polymerisierenden Gemisches aus der polyetherhaltigen Verbindung b), mindestens einem Monomeren der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe c) und Initiator vorlegt, das Gemisch auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Polymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man die polyetherhaltigen Verbindungen der Gruppe b) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe c) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

Falls gewünscht, kann die oben beschriebene Polymerisation auch in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Die Polymerisation kann auch in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden. In diesem Fall liegt zunächst eine Lösung vor, die in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Monomeren der Komponente a) in Wasser mehr oder weniger gut löslich ist. Um wasserunlösliche Produkte, die während der Polymerisation entstehen können, in Lösung zu überführen, kann man beispielsweise organische Lösemittel zusetzen, wie einwertige Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Aceton oder Dimethylformamid. Man kann jedoch auch bei der Polymerisation in Wasser so verfahren, daß man die wasserunlöslichen Polymerisate durch Zugabe üblicher Emulgatoren oder Schutzkolloide, z.B. Polyvinylalkohol, in eine feinteilige Dispersion überführt.

Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nicht-ionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 13 liegt. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954), hingewiesen.

Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Polymerisat, beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Polymerisate. Sofern man Lösungen des Polymerisates in einem organischen Lösemittel her-

stellt bzw. in Mischungen aus einem organischen Lösemittel und Wasser, so verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Polymerisates 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches.

5

Bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 10 a) 10 - 98 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- b) 2 - 90 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung und
- c) 0 - 50 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

15

Besonders bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 20 a) 50 - 97 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- b) 3 - 50 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung und
- c) 0 - 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

25

Ganz besonders bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 30 a) 60 - 97 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- b) 3 - 40 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung und
- c) 0 - 20 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

35

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymeren werden die Estergruppen der ursprünglichen Monomere a) und gegebenenfalls weiterer Monomere nach der Polymerisation durch Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse gespalten. Im nachfolgenden wird dieser

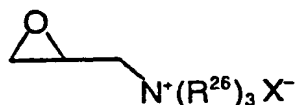
- 40 Verfahrensschritt allgemein als Verseifung bezeichnet. Die Verseifung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zugabe einer Base, bevorzugt durch Zugabe einer Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung in Wasser und/oder Alkohol. Besonders bevorzugt werden methanolische Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen eingesetzt,
- 45 Die Verseifung wird bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 80°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 60°C, durchgeführt. Der Verseifungsgrad hängt ab von der Menge der eingesetzten Base, von

der Verseifungstemperatur, der Verseifungszeit und dem Wassergehalt der Lösung.

Der Verseifungsgrad der Polyvinylestergruppen liegt im Bereich von 1 bis 100 %, bevorzugt im Bereich von 40 bis 100 %, besonders bevorzugt im Bereich von 65 bis 100 %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 100 %.

Die so hergestellten Polymerisate können durch Umsetzung von im Polymer vorhandenen Hydroxyl- und/oder Aminofunktionen mit Epoxiden der Formel VI nachträglich kationisiert werden ($R^{26} = C_1$ bis C_{40} Alkyl).

15



(VI)

Dabei können bevorzugt die Hydroxylgruppen der Polyvinylalkohol-Einheiten und Vinylamin-Einheiten, entstanden durch Hydrolyse von Vinylformamid, mit den Epoxiden umgesetzt werden. Die Epoxide der Formel VI können auch in situ durch Umsetzung der entsprechenden Chlorhydrine mit Basen, beispielsweise Natriumhydroxid, erzeugt werden.

Bevorzugt wird 2,3-Epoxypropyl-trimethylammoniumchlorid bzw. 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid eingesetzt. Die K-Werte der Polymerisate sollen im Bereich von 10 bis 300, bevorzugt 25 bis 250, besonders bevorzugt 25 bis 200, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 und 150, liegen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Die K-Werte werden bestimmt nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64, und 71 bis 74 (1932) in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen.

Nach der Verseifung können die Polymerlösungen zur Entfernung von Lösungsmitteln wasserdampfdestilliert werden. Nach der Wasserdampfdestillation erhält man je nach Verseifungsgrad, Art der Polyether b), der Vinylester a) und der eventuell eingesetzten Monomere c) wäßrige Lösungen oder Dispersionen.

Die erhaltenen Polymerisate können auch nachträglich vernetzt werden, indem man die Hydroxylgruppen bzw. Aminogruppen im Polymer mit mindestens bifunktionellen Reagentien umsetzt. Bei niedrigen Vernetzungsgraden erhält man wasserlösliche Produkte,

bei hohen Vernetzungsgrade wasserquellbare bzw. unlösliche Produkte.

- Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Polymerisate mit
- 5 Aldehyden, Dialdehyden, Ketonen und Diketonen, z.B. Form-
aldehyd, Acetaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd, Succindialdehyd
oder Terephthalaldehyd, umgesetzt werden. Desweiteren eignen
sich aliphatische oder aromatische Carbonsäuren, beispielsweise
Maleinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Succinsäure oder Citronen-
10 säure, bzw. Carbonsäurederivaten wie Carbonsäureester, -anhydride
oder -halogenide. Ferner sind multifunktionelle Epoxide geeignet,
z.B. Epichlorhydrin, Glycidylmethacrylat, Ethylenglykoldi-
glycidylether, 1,4-Butandiol diglycidylether oder 1,4-Bis-
(glycidyloxy)benzol. Ferner eignen sich Diisocyanate, beispiels-
15 weise Hexamethylen diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methylen-
diphenyl diisocyanat, Toluylendiisocyanat oder Divinylsulfon.

- Weiterhin eignen sich anorganische Verbindungen wie Borsäure
oder Borsäuresalze, die im folgenden zusammenfassend als Borate
- 20 bezeichnet werden, beispielsweise Natriummetaborat, Borax
(Dinatriumtetaborat), sowie Salze mehrwertiger Kationen, z.B.
Kupfer(II)salze wie Kupfer(II)acetat oder Zink-, Aluminium-,
Titansalze.
- 25 Borsäure bzw. Borsäuresalze wie Natriummetaborat oder Dinatrium-
tetaborat eignen sich bevorzugt zur nachträglichen Vernetzung.
Dabei können die Borsäure bzw. Borsäuresalze, bevorzugt als Salz-
lösungen, den Lösungen der erfindungsgemäßen Polymerisate zuge-
geben werden. Bevorzugt werden die Borsäure bzw. Borsäuresalze
30 den wässrigen Polymerisatlösungen hinzugefügt.

- Die Borsäure bzw. Borsäuresalze können den Polymerlösungen direkt
nach der Herstellung zugefügt werden. Es ist aber auch möglich,
die Borsäure bzw. Borsäuresalze nachträglich den kosmetischen
- 35 Formulierungen mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten zuzu-
setzen, bzw. während des Herstellungsprozesses der kosmetischen
Formulierungen.

- Der Anteil Borsäure bzw. Borsäuresalze bezogen auf die
- 40 erfindungsgemäßen Polymere beträgt 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt
0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

- Die Polymerisatlösungen und -dispersionen können durch ver-
schiedene Trocknungsverfahren wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized
- 45 Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform
überführt werden. Als Trocknungsverfahren wird bevorzugt die
Sprühtrocknung eingesetzt. Aus dem so erhaltenen Polymer-Trocken-

pulver lässt sich durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut eine wäßrige Lösung bzw. Dispersion herstellen. Die Überführung in Pulverform hat den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit sowie eine geringere

5 Neigung für Keimbefall.

Anstelle der wasserdampfdestillierten Polymerlösungen können auch die alkoholischen Polymerlösungen direkt in Pulverform überführt werden.

10

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyalkylenoxid- bzw. Polyglycerin-haltigen Polymerisate eignen sich hervorragend zur Verwendung in haarkosmetischen Formulierungen.

15

Die erfindungsgemäßen Polymere, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Ester-

20

funktionen der ursprünglichen Vinylester, eignen sich als Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haar-

25

Haarsprays. Je nach Anwendungsbereich können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten

30 in einer bevorzugten Ausführungsform

a) 0,05 - 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester

35

b) 20 - 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol

c) 0 - 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

40

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen

45

Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächen-

- aktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine,
- 5 Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.
- 10 Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.
- 15 Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder
- 20 wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.) und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure
- 25 und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).
- 30 Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.
- 35 Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert
- 40 mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).
- 45 Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinyl-

caprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulose-derivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

- 5 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon
- 10 Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere

- 15 Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas). In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen
- 20 a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen
- 25 Vinylester
- b) 20 - 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0 - 70 Gew.-% eines Treibmittels
- d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile
- 30 Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.
- 35 Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält
- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und
- 40 optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester
- b) 55 - 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- 45 c) 5 - 20 Gew.-% eines Treibmittels
- d) 0,1 - 5 Gew.-% eines Emulgators

e) 0 - 10 Gew.-% weitere Bestandteile

- Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können
- 5 nichtionisch, kationisch bzw. anionisch sein.
- Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z.B. Laureth-4; Cetethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetyl ether; Cetearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfett-säureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fett-
- 10 säuren, Alkylpolyglycoside.
- Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).
- 15 Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfo-succinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate,
- 20 Alpha-Olefin sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkali-metallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis
- 25 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- 30 a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen
- 35 Vinylester
- b) 60 - 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05 - 10 Gew.-% eines Gelbildners
- d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile
- 40 Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric
- 45 Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl

Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Poly-
5 quaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch in Shampoo-
formulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel
eingesetzt werden. Als Konditioniermittel eignen sich ins-
10 besondere Polymere mit kationischer Ladung.
Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und
15 optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester
- b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
- 20 c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
- c) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- d) 0 - 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos
25 üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkyl-
30 succinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate,
35 Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlauryl-
40 sulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

5

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Lauryl-betain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

- 10 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol.
- 15 Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische

- 20 Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den

- 25 erfindungsgemäßen Polymeren eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/
- 30 Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet
- 35 werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodi-
- 40 methicone (CTFA).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 45 a) mindestens einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure, in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Silikonderivaten und

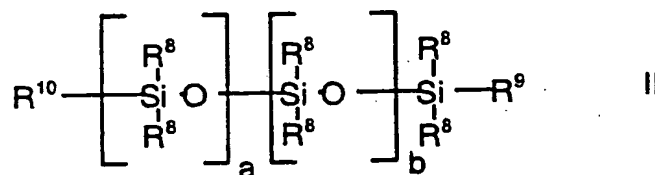
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Ester-
5 funktionen der ursprünglichen Vinylester.

Bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch
radikalische Polymerisation von

- 10 a) mindestens einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure,
in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Silikonderivaten, die folgende Struktur-
elemente enthalten:

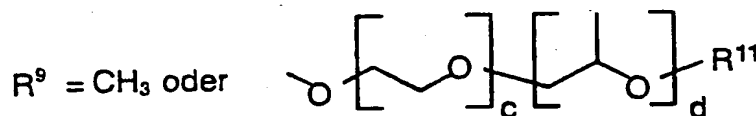
15



20

wobei:

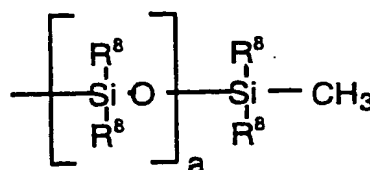
25



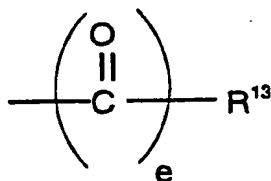
30

$R^{10} = \text{CH}_3 \text{ oder } R^9$

$R^{11} = \text{H, CH}_3,$



35

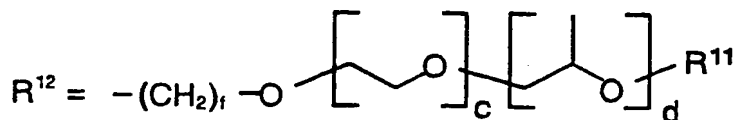


40

R¹³ ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der
Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder
für den Fall e=0, auch das Anion einer anorganischen Säure
bedeutet,

45

und wobei die Reste R^8 identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^{12} sind, wobei:



mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^8 , R^9 oder R^{10} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,

c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der

Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder 1 ist,

und

- 25 c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

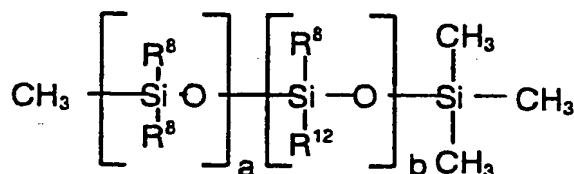
und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Vinyl-esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester.

- 30 Ganz besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester einer C_1 - C_{24} -Carbonsäure, in Gegenwart von

35

- b) polyetherhaltigen Silikonderivaten der allgemeinen Struktur:



45

und

- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Ester-
5 funktionen der ursprünglichen Vinylester a).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 10 a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄ Carbonsäure in Gegenwart von
b) polyetherhaltigen Verbindungen erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden und
c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

15

und anschließende zumindest teilweise Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, die

- 20 erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄ Carbonsäure in Gegenwart von
b) Homo- und Copolymeren ethylenisch ungesättigten polyetherhaltigen Verbindungen und
25 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließende zumindest teilweise Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzte Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
35 b) polyetherhaltigen Verbindungen und
c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

- 40 und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a), wobei der verwendete Vernetzer entweder bereits bei der Polymerisation zugegen ist oder im Anschluß an die Polymerisation und Verseifung zugegeben wird.

45

Herstellungsbeispiele:

Herstellvorschrift für Beispiele 1 bis 32

- 5 In einem Polymerisationsgefäß wird die polyetherhaltige Verbindung vorgelegt und unter Rühren und leichtem Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. Unter Rühren werden Vinylacetat und gegebenenfalls die weiteren Monomeren in 3 h zudosiert. Gleichzeitig wird eine Lösung von 1,4 g tert.-Butylperpivalat in 30 g Methanol
- 10 ebenfalls in 3 h zugegeben. Danach wird noch 2 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Polymerisat in 450 ml Methanol gelöst. Zur Verseifung gibt man bei 30°C 50 ml einer 10%igen methanolischen Natriumhydroxidlösung zu. Nach ca. 40 min. wird die Reaktion durch Zugabe von 750 ml 1%iger Essigsäure abge-
- 15 brochen. Das Methanol wird durch Destillation entfernt.

Die K-Werte wurden 1%ig in N-Methylpyrrolidon bestimmt.

Tabelle

20

	Bei- spiel	Pfropfgrundlage	Vinylester	Comonomer	K- Wert	Verseifungs- grad [%]
25	1	PEG 1500 ¹ 72 g	Vinylacetat, 410 g	-	47	> 95
	2	PEG 4000 72 g	Vinylacetat, 410 g	-	51	> 95
	3	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 410 g	-	54	> 95
	4	PEG 6000, 137 g	Vinylacetat, 410 g		49	> 95
30	5	PEG 6000, 22 g	Vinylacetat 410 g	-	73	> 95
	6	PEG 6000, 410 g	Vinylacetat 410 g		42	> 95
	7	PEG 9000, 137 g	Vinylacetat, 410 g	-	58	> 95
35	8	Polyglycerin 2200, 72 g	Vinylacetat, 410 g	-	66	> 95
	9	PEG-PPG-Blockcopolymer 8000 ² , 72 g	Vinylacetat, 410 g	-	45	> 95
40	10	Methylpolyethylenglykol 2000 ³ 72 g	Vinylacetat, 410 g	-	47	> 95
	11	Alkylpolyethylenglykol 3500 ⁴ 72 g	Vinylacetat, 410 g	-	48	> 95
	12	PPG 4000 ⁵ 72	Vinylacetat 410 g		50	> 95
45	13	PEG 20000 72 g	Vinylacetat, 410 g	-	69	> 95
	14	PEG 20000 103 g	Vinylacetat, 410 g	-	64	> 95

Bei- spiel	Pfropfgrundlage	Vinylester	Comonomer	K- Wert	Verseifungs- grad [%]
5	PEG 20000 137 g	Vinylacetat, 410 g	—	59	> 95
	PEG 20000 615 g	Vinylacetat, 410 g	—	55	86
	PEG 35000 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	77	> 95
	PEG 35000 137g	Vinylacetat, 410 g	—	80	> 95
10	PEG 35000 205 g	Vinylacetat, 410 g	—	65	97
	Dimethicone copolyol ⁶ , 202 g	Vinylacetat, 410 g	—	58	> 95
15	Poly(Natriummethacrylat- co-methylpolyethylen- glykolmethacrylat) ⁷ 103 g,	Vinylacetat, 410 g		43	> 95
	ethoxyliertes Polyethylen- imin ⁸	Vinylacetat, 410 g		52	> 95
	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 386 g	Methylmethacrylat, 24 g	47	> 95
20	PEG 20000, 72 g	Vinylacetat, 328 g	N-Vinylpyrrolidon, 82 g	61	> 95
	PEG 20000, 72 g	Vinylacetat, 362 g	3-Methyl-1-vinyl- imidazoliummethylsulfat, 48 g	53	> 95
	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 367 g	N-Vinylformamid, 41 g	57	> 95 %
25	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 326 g	N-Vinylformamid, 82 g	67	> 95 %
	PEG 35000, 270 g	Vinylacetat, 410 g		59	96
30	PEG 35000, 270 g	Vinylacetat, 410 g	Pentaerythrittriallyl-ether, 1,6 g	71	95
	PEG 35000, 270 g	Vinylacetat, 410 g	Pentaerythrittriallyl-ether, 0,8 g	65	94
	PEG 35000, 270 g	Vinylacetat, 410 g	N,N'-Divinyl-ethylen- harnstoff 0,7 g	73	95
	PEG 12000, 270 g	Vinylacetat, 410 g	Pentaerythrittriallyl-ether, 1,6 g	50	94

- 1 PEG x: Polyethylenglykol mit mittlerem Molekulargewicht x (Gewichtsmittel)
2 Lutrol F 68 der Fa. BASF Aktiengesellschaft (PPG: Polypropylenglykol)
3 Pluriol A 2000 E der Fa. BASF Aktiengesellschaft
40 4 Lutensol AT 80 der Fa. BASF Aktiengesellschaft (C₁₆-C₁₈-Fettalkohol + 80 EO)
5 Polypropylenglykol mit mittlerem Molekulargewicht 4000
6 Belsil DMC 6031TM der Fa. Wacker Chemie GmbH
7 Molverhältnis Natriummethacrylat/Methylpolyethylenglykolmethacrylat 4:1; Methylpolyethylen-
glykol mit Molmasse ca. 1000
45 8 hergestellt aus 12,5 % Polyethylenimin (mittleres Molekulargewicht 1400) und 87,5 % Ethylenoxid

Beispiel 33: Umsetzung mit 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid

- Zu 400 g einer 32,9%igen Lösung aus Beispiel 3 gibt man 22 g
 5 einer 60%igen wässrigen Lösung von 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid sowie 3,5 g Natriumhydroxid. Man rührt 3 Stunden bei 60°C und anschließend zwei weitere Stunden bei 90°C. Man erhält eine klare Lösung.

10 Beispiel 34: Umsetzung mit 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid

- Zu 400 g einer 15,3%igen Lösung aus Beispiel 26 gibt man 46 g
 15 einer 60%igen wässrigen Lösung von 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid sowie 6 g Natriumhydroxid. Man rührt 3 Stunden bei 60°C und anschließend zwei weitere Stunden bei 90°C. Man erhält eine klare Lösung.

Beispiel 35:

- 20 Man gibt bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb einer halben Stunde zu einer 19,3 %igen wässrigen Lösung des Polymers aus Beispiel 28 eine 5%ige wässrige Lösung von Dinatriumtetraborat-decahydrat (Borax). Man beobachtet einen Viskositätsanstieg.

25	Menge an zugesetzter 5%iger Borax-Lösung [g]	Brookfieldviskosität (LVF, Spindel 2, 30 UpM, 23°C) [mPas]
	0	110
	14,9	128
	18,0	216
30	21,0	534
	24,0	2228
	26,9	7520 ¹
	29,8	29190 ²

1 Spindel 4, 30 UpM

- 35 2 Spindel 4, 6 UpM

Formulierungsbeispiele:

Beispiel 36:

- 40 Formulierung Aerosolhaarschaum:

2,00 % Copolymer aus Beispiel 3
 2,00 % Luviquat Mono LS (Coco trimonium methyl sulfat)
 67,7 % Wasser
 45 10,0 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)
 q.s. Parfümöl

Beispiel 37 (Vergleichsbeispiel):

2,00 % Polymergehalt Luviquat Hold (Polquaternium-46)
 2,00 % Luviquat Mono LS (Coco trimonium methyl sulfat)
 5 67,7 % Wasser
 10,0 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)
 q.s. Parfümöl

Mit Beispiel 36 und Beispiel 37 (Vergleichsbeispiel) wurden Halb-
 10 seitentests an Modellköpfen durchgeführt. Die Beurteilung erfolgte subjektiv durch geschulte Friseure und Labormitarbeiter.

Notenskala von 1 (sehr gut) bis 3 (schwach)

15		Beispiel 36	Beispiel 37 (Vergleichsbeispiel)
	Aufschäumen:	1	1
	Konsistenz des Schaumes:	1	1
20	Verteilbarkeit:	1	1
	Griff nasses Haar:	1-	2
	Naßkämmbarkeit:	1-	2+
	Festigung:	1	2+
25	Trockenkämmbarkeit:	2+	2
	Klebrigkeit:	1	1-
	Griff des trockenenHaares:	1-	2+
	Elastizität des Haares	1	2-

30 Die Formulierung aus Beispiel 36 bewirkte im Vergleich zur Formulierung aus Beispiel 37 (Vergleichsbeispiel) eine bessere Festigung, eine bessere Naßkämmbarkeit, eine geringere Klebrigkeit sowie eine erhöhte Elastizität der Haare.

35

Beispiel 38:
 Aerosolhaarschaum:

INCI

4,00 % Copolymer aus Beispiel 19
 40 0,20 % Cremophor A 25
 1,00 % Luviquat Mono CP

 5,00 % Ethanol
 1,00 % Panthenol
 45 10,0 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)
 q.s. Parfümöl
 ad 100 % Wasser

Ceteareth-25
 Hydroxyethyl cetyldimonium
 phosphate

Beispiel 39:

Pumpschaum:

- 2,00 % Copolymer aus Beispiel 7
5 2,00 % Luviflex Soft (Polymergehalt)
1,20 % 2-Amino-2-methyl-1-propanol
0,20 % Cremophor A 25
0,10 % Uvinul P 25 PEG-25 PABA
q.s. Konservierungsmittel
10 q.s. Parfümöl
ad 100 % Wasser
Beispiel 40:
Pumpspray

- 15 4,00 % Copolymer aus Beispiel 17
1,00 % Panthenol
0,10 % Uvinul MS 40 Benzophenone-4
q.s. Konservierungsmittel
q.s. Parfümöl
20 ad 100 % Wasser

Beispiel 41:

Pumpspray:

- 25 4,00 % Copolymer aus Beispiel 9
1,00 % Panthenol
0,10 % Uvinul M 40 Benzophenone-3
q.s. Konservierungsmittel
q.s. Parfümöl
30 ad 100 % Ethanol

Beispiel 42:

Haarspray:

- 35 5,00 % Copolymer aus Beispiel 6
0,10 % Siliconöl Dow Corning DC 190 Dimethicone Copolyol
35,00 % Dimethylether
5,00 % n-Pentan
ad 100 % Ethanol
40 q.s. Parfümöl

Beispiel 43:

Haarspray VOC 55 %:

3,00 % Copolymer aus Beispiel 4

5 7,00 % Luviset P.U.R.

40,00 % Dimethylether

15,00 % Ethanol

q.s. Parfümöl

ad 100 % Wasser

10

Beispiel 44:

Haargel:

0,5 % Carbopol 980

15 3,00 % Copolymer aus Beispiel 18

0,10 % Phythantriol

0,50 % Panthenol

q.s. Parfümöl

q.s. Konservierungsmittel

20 ad 100 % Wasser

Beispiel 45:

Haarshampoo bzw. Duschgel

25 0,5 % Copolymer aus Beispiel 33

40,00 % Texapon NSO

5,00 % Tego Betain L 7

5,00 % Plantacare 2000

1,00 % Propylenglycol

30 q.s. Citronensäure

q.s. Konservierungsmittel

1,00 % Natriumchlorid

ad 100 % Wasser

35

40

45

Polyurethane-1

Cabomer

Sodium Laureth Sulfate
Cocamidopropyl Betaine
Decyl Glucoside

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten, die erhältlich sind durch
 5 radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren
 in Gegenwart von
 b) polyetherhaltigen Verbindungen und
 10 c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copoly-
 merisierbaren Monomeren
- und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der
 Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a), in haar-
 15 kosmetischen Formulierungen.
2. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch
 gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch
 20 radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in
 Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I
 25
- $$R^1 \left(O - (R^2 - O)_u (R^3 - O)_v (R^4 - O)_w \left[A - (R^2 - O)_x (R^3 - O)_y (R^4 - O)_z \right]_s R^5 \right)_n$$
- I
- 30 in der die Variablen unabhängig voneinander folgende
 Bedeutung haben:
- R¹ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-,
 Polyalkoholrest;
 35
- R⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;
- R² bis R⁴
 -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-,
 40 -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;
- R⁶ C₁-C₂₄-Alkyl;
- R⁷ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;
 45
- A -C(=O)-O-, -C(=O)-B-C(=O)-O-,
 -C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O;

B $-(CH_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

n 1 bis 1000;

5 s 0 bis 1000;

t 1 bis 12;

u 1 bis 5000;

10

v 0 bis 5000;

w 0 bis 5000;

15

x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000;

20

und

c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copoly-
merisierbaren Monomeren

25

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der
Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a).

30

3. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch
radikalische Polymerisation von

a) mindestens einem Vinylester von C_1 - C_{24} -Carbonsäuren in
Gegenwart von

35

b) polyetherhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I
mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100000
(nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig
voneinander folgende Bedeutung haben:

40

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$,
Polyalkoholrest;

R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

45

R² bis R⁴

-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-,
-CH₂-CHOR⁷-CH₂-;

5 R⁶ C₁-C₁₂-Alkyl;

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

n 1 bis 8;

10

s 0;

u 2 bis 2000;

15

v 0 bis 2000;

w 0 bis 2000;

und

20

c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a).

25

4. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

30

a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von

b) polyetherhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

35

R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

40

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

R² bis R⁴

-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-,
-CH₂-CHOR⁷-CH₂-;

45

R⁶ C₁-C₆-Alkyl;

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

5 n 1;

s 0;

u 5 bis 500;

10

v 0 bis 500;

w 0 bis 500;

15

und

c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copoly-
merisierbaren Monomeren

20

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der
Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a), in haar-
kosmetischen Formulierungen.

25

5. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch
radikalische Polymerisation von

a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren
in Gegenwart von

30

b) polyetherhaltigen Silikonderivaten

und

35

c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copoly-
merisierbarer Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der
Esterfunktion der ursprünglichen Monomeren a).

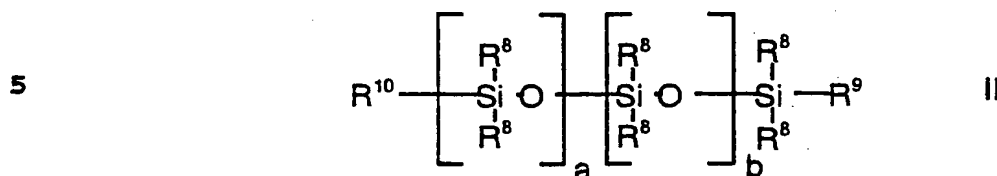
40

6. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 5, dadurch
gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch
radikalische Polymerisation von

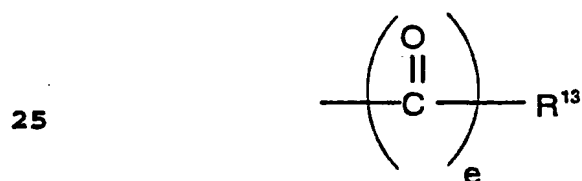
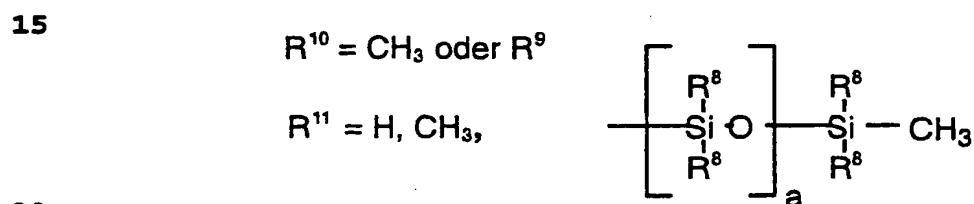
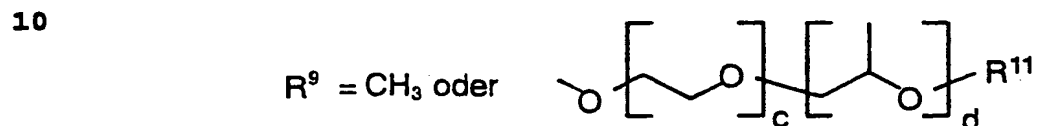
45

a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren
in Gegenwart von

b) polyetherhaltigen Silikonderivaten der allgemeinen Formel II

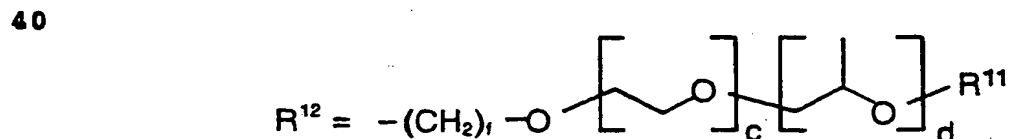


wobei:



30 R^{13} ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann, oder für den Fall $e=0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

35 und wobei die Reste R^8 identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^{12} sind, wobei:



45

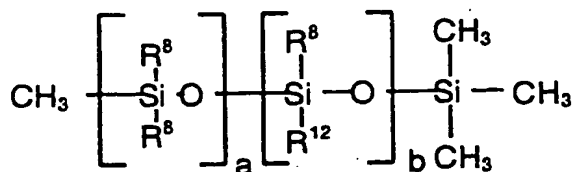
mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^8 , R^9 oder R^{10} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

- 5 und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
 a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,
 c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0
 10 oder 1 ist,

und

- gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a).

7. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Formel II folgende Bedeutung besitzt:



8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester von C_1 - C_{24} -Carbonsäuren in Gegenwart von
 b) polyetherhaltigen Verbindungen erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden

und

- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a).

45

9. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen verwendet werden.
- 5 10. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxid Ethylenoxid verwendet wird.
11. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 8, 9 und 10,
10 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenimin ein Molekulargewicht zwischen 300 und 20000 besitzt.
12. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen b)
15 durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten alkylenoxidhaltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.
13. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen b)
20 durch Polymerisation von Polyalkylenoxidvinylethern und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.
14. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen b)
25 durch Polymerisation von Polyalkylenoxid(meth)acrylaten und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.
15. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß c) ausgewählt wird aus der Gruppe:
- 35 Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie z.B. Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-,
40 Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethyleacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und
- 45

N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)-propyl]methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, 5 Methylsulfat oder Diethylsulfat.

16. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse

- 10 a) 10 - 90 Gew.-%
b) 2 - 90 Gew.-%
c) 0 - 50 Gew.-%

betragen.

15

17. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse

- 20 a) 50 - 97 Gew.-%
b) 3 - 50 Gew.-%
c) 0 - 30 Gew.-%

betragen.

25 18. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse

- 30 a) 60 - 97 Gew.-%
b) 3 - 40 Gew.-%
c) 0 - 20 Gew.-%

betragen.

35 19. Verwendung nach Anspruch 1 bis 18, wobei im Anschluß an die Verseifung eine Vernetzung durchgeführt wird.

20. Verwendung nach Anspruch 19, wobei die Vernetzung durch Aldehyde, Dialdehyde oder Borate erfolgt.

40 21. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt sind:

- 45 a) 0,05 - 20 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
b) 20 - 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
c) 0 - 79,05 Gew.-% weitere Bestandteile

22. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt sind:

- 5
- a) 0,1 - 10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
 - b) 20 - 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0 - 70 Gew.-% eines Treibmittels
 - d) 0 - 20 Gew.-% weiterer Bestandteile

10 23. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt sind:

- 15
- a) 0,1 - 10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
 - b) 55 - 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 5 - 20 Gew.-% eines Treibmittels
 - d) 0,1 - 5 Gew.-% eines Emulgators
 - e) 0 - 10 Gew.-% weiterer Bestandteile

24. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt ist:

- 20
- a) 0,1 - 10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
 - b) 60 - 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0,05 - 10 Gew.-% eines Gelbildners
 - d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

25 25. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt ist:

- 30
- a) 0,05 - 10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1,
 - b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
 - c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
 - d) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditionierungsmittels
 - e) 0 - 10 Gew.-% weiterer kosmetische Bestandteile

35 26. Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 40
- a) mindestens einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure, in Gegenwart von
 - b) polyetherhaltigen Silikonderivaten und
 - c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

45 und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomere a).

27. Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

5

- a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Verbindungen erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Alkylenoxiden und
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

10

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomere a).

28. Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

15

- a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure in Gegenwart von
- b) Homo- und Copolymeren ethylenisch ungesättigten polyetherhaltigen Verbindungen und
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

20

und anschließende zumindest teilweise Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomere a).

25

29. Vernetzte Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

30

- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Verbindungen und
- c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

35

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a), wobei der verwendete Vernetzer entweder bereits bei der Polymerisation zugegen ist oder im Anschluß an die Polymerisation und Verseifung zugegeben wird.

40

30. Vernetzte Polymere nach Anspruch 29, wobei als Vernetzer Aldehyde, Dialdehyde oder Borate verwendet werden.

45 31. Vernetzte Polymere nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer bereits bei der Polymerisation zugegen ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No

PCT/JP 00/01070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 876 083 A (GROLIER JEAN F ET AL) 24 October 1989 (1989-10-24)	
A	US 3 946 749 A (PAPANTONIOU CHRISTOS) 30 March 1976 (1976-03-30)	
A	WO 99 04750 A (SCHEHLMANN VOLKER ; BASF AG (DE); SANNER AXEL (DE); DIEING REINHOLD) 4 February 1999 (1999-02-04)	
A	US 4 880 618 A (GROLIER JEAN F ET AL) 14 November 1989 (1989-11-14)	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 2000

Date of mailing of the international search report

08/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter national application No

PCT/EP/01070

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4876083	A	24-10-1989	LU 86585 A	05-04-1988
			BE 1000339 A	25-10-1988
			CA 1288357 A	03-09-1991
			CH 672064 A	31-10-1989
			DE 3730952 A	17-03-1988
			FR 2603802 A	18-03-1988
			GB 2195351 A,B	07-04-1988
			IT 1211482 B	03-11-1989
			JP 63083013 A	13-04-1988
			NL 8702185 A	05-04-1988
US 3946749	A	30-03-1976	LU 65552 A	27-12-1973
			AR 208168 A	09-12-1976
			AT 336796 B	25-05-1977
			AT 541673 A	15-09-1976
			AT 332980 B	25-10-1976
			AT 541773 A	15-02-1976
			AT 338523 B	25-08-1977
			AT 947975 A	15-12-1976
			AU 477232 B	21-10-1976
			AU 5707173 A	19-12-1974
			BE 801048 A	18-12-1973
			BE 801049 A	18-12-1973
			CA 1024688 A	17-01-1978
			CA 1002453 A	28-12-1976
			CH 577315 A	15-07-1976
			CH 578348 A	13-08-1976
			DE 2330957 A	10-01-1974
			DE 2330956 A	10-01-1974
			ES 416053 A	01-10-1976
			ES 416054 A	01-06-1976
			ES 442299 A	16-03-1977
			FR 2189004 A	25-01-1974
			FR 2189434 A	25-01-1974
			FR 2339630 A	26-08-1977
			GB 1402969 A	13-08-1975
			GB 1402970 A	13-08-1975
			IT 1048408 B	20-11-1980
			JP 49054552 A	27-05-1974
			JP 49054553 A	27-05-1974
			JP 930696 C	07-11-1978
			JP 52086491 A	18-07-1977
			JP 53008756 B	31-03-1978
			NL 7308582 A	27-12-1973
			NL 7308583 A	27-12-1973
			SE 407742 B	23-04-1979
			SE 413030 B	31-03-1980
			US 3990459 A	09-11-1976
WO 9904750	A	04-02-1999	EP 0998254 A	10-05-2000
US 4880618	A	14-11-1989	LU 86430 A	16-12-1987
			AU 606867 B	21-02-1991
			AU 7299887 A	19-11-1987
			BE 1000998 A	06-06-1989
			CA 1283608 A	30-04-1991
			CH 672593 A	15-12-1989
			DE 3716380 A	19-11-1987

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 00/01070

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4880618 A		ES 2005575 A	16-03-1989
		FR 2598613 A	20-11-1987
		GB 2190393 A,B	18-11-1987
		IT 1211335 B	18-10-1989
		JP 1882679 C	10-11-1994
		JP 6010128 B	09-02-1994
		JP 62277312 A	02-12-1987
		NL 8701175 A	16-12-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Anmeldebzeichen

PCT/EP/01070

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C08F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 876 083 A (GROLIER JEAN F ET AL) 24. Oktober 1989 (1989-10-24)	
A	US 3 946 749 A (PAPANTONIOU CHRISTOS) 30. März 1976 (1976-03-30)	
A	WO 99 04750 A (SCHEHLMANN VOLKER ; BASF AG (DE); SANNER AXEL (DE); DIEING REINHOLD) 4. Februar 1999 (1999-02-04)	
A	US 4 880 618 A (GROLIER JEAN F ET AL) 14. November 1989 (1989-11-14)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stienon, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 00/01070

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4876083 A	24-10-1989	LU 86585 A	05-04-1988
		BE 1000339 A	25-10-1988
		CA 1288357 A	03-09-1991
		CH 672064 A	31-10-1989
		DE 3730952 A	17-03-1988
		FR 2603802 A	18-03-1988
		GB 2195351 A,B	07-04-1988
		IT 1211482 B	03-11-1989
		JP 63083013 A	13-04-1988
		NL 8702185 A	05-04-1988
US 3946749 A	30-03-1976	LU 65552 A	27-12-1973
		AR 208168 A	09-12-1976
		AT 336796 B	25-05-1977
		AT 541673 A	15-09-1976
		AT 332980 B	25-10-1976
		AT 541773 A	15-02-1976
		AT 338523 B	25-08-1977
		AT 947975 A	15-12-1976
		AU 477232 B	21-10-1976
		AU 5707173 A	19-12-1974
		BE 801048 A	18-12-1973
		BE 801049 A	18-12-1973
		CA 1024688 A	17-01-1978
		CA 1002453 A	28-12-1976
		CH 577315 A	15-07-1976
		CH 578348 A	13-08-1976
		DE 2330957 A	10-01-1974
		DE 2330956 A	10-01-1974
		ES 416053 A	01-10-1976
		ES 416054 A	01-06-1976
		ES 442299 A	16-03-1977
		FR 2189004 A	25-01-1974
		FR 2189434 A	25-01-1974
		FR 2339630 A	26-08-1977
		GB 1402969 A	13-08-1975
		GB 1402970 A	13-08-1975
		IT 1048408 B	20-11-1980
		JP 49054552 A	27-05-1974
		JP 49054553 A	27-05-1974
		JP 930696 C	07-11-1978
		JP 52086491 A	18-07-1977
		JP 53008756 B	31-03-1978
		NL 7308582 A	27-12-1973
		NL 7308583 A	27-12-1973
		SE 407742 B	23-04-1979
		SE 413030 B	31-03-1980
		US 3990459 A	09-11-1976
WO 9904750 A	04-02-1999	EP 0998254 A	10-05-2000
US 4880618 A	14-11-1989	LU 86430 A	16-12-1987
		AU 606867 B	21-02-1991
		AU 7299887 A	19-11-1987
		BE 1000998 A	06-06-1989
		CA 1283608 A	30-04-1991
		CH 672593 A	15-12-1989
		DE 3716380 A	19-11-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP/01070

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4880618 A		ES 2005575 A	16-03-1989
		FR 2598613 A	20-11-1987
		GB 2190393 A,B	18-11-1987
		IT 1211335 B	18-10-1989
		JP 1882679 C	10-11-1994
		JP 6010128 B	09-02-1994
		JP 62277312 A	02-12-1987
		NL 8701175 A	16-12-1987

THIS PAGE BLANK (USPTO)